# Über die Friedel-Craftssche Reaktion des $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons und seine Verwendung zur Darstellung von Dihydrofuranderivaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Henda Schulte

aus Lettin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940
Tag der Promotion: 7. Juli 1940

Jena 1940

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 31

Berichterstatter: Dozent Dr. H. Beyer
Professor Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# I.

Unter der Friedel-Craftsschen Reaktion versteht man heute allgemein die Umsetzung von organischen Verbindungen mit beweglichen Halogenatomen, wie sie in Alkylhalogeniden, Acylhalogeniden und Halogencycloparaffinen vorliegen, oder von Lactonen und Säureanhydriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsprodukten oder Olefinen unter der Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Als Vorläuferin der Friedel-Craftsschen Reaktion ist die von Th. Zincke[1]) im Jahre 1871 beobachtete Bildung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol unter Anwendung von etwas Zinkstaub und als „Zinckesche Synthese" bekannte Reaktion anzusehen, zumal sie nicht nur mit Halogenalkylen, sondern auch mit Säurechloriden[2]) bei aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen durchgeführt wurde. Seit der Einführung des Aluminiumchlorids in die organische Chemie durch C. Friedel und J. M. Crafts[3]) im Jahre 1877, die erstmalig Alkyl- und Acylhalogenide mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von $AlCl_3$ zu homologen Kohlenwasserstoffen bzw. Ketonen umsetzten, sind die durch diesen Katalysator hervorgerufenen Reaktionen sehr intensiv bearbeitet worden, wobei in den letzten Jahren auch die Einwirkung auf aliphatische und alicyclische Derivate untersucht wurde, und es ist im Laufe der Zeit ein umfangreiches Versuchsmaterial entstanden, das gleichzeitig zu einer Fülle neuer wertvoller Erkenntnisse über die vielseitige Wirkungsweise des Aluminiumchlorids geführt hat. Es sei in diesem Zusammenhang an die Friessche Verschiebung[4]), Scholl sche Reaktion[5]), die vielen Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen, Spaltungs- und Polymerisationsreaktionen, Isomerisierungserscheinungen, Halogenwanderungen usw. erinnert[6]).

Von hervorragender Bedeutung ist auch die technische Verwendung der $AlCl_3$-Reaktion. Die wichtigste Rolle spielt das Alu-

---

1) Th. Zincke, A. 159, 367 (1871).

2) J. Piccard, B. 7, 1785 (1874); S. Grucarevic u. V. Merz, B. 6, 1238 (1873).

3) C. Friedel u. J. M. Crafts, Compt. rend. Acad. Sciences 84, 1392 u. 1450; B. 10, 1854 (1877).

4) K. Fries u. Mitarbeiter, B. 41, 4272 (1908); B. 43, 214 (1910).

5) R. Scholl u. Mitarbeiter, B. 43, 1737 u. 2202 (1910); A. 394, 111 (1912); B. 55, 109 (1922).

6) G. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 1939, Verlag Chemie.

miniumchlorid heute in der Ölindustrie, nachdem die Erkenntnis vorherrscht, daß es sich bei den natürlichen Schmierölen um alkylierte Naphthene oder um alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe handelt. Die Friedel-Craftssche Reaktion findet dabei Verwendung zur Synthese von Schmierölen, zur Darstellung von Paraflow (Stockpunktserniedriger) und anderer Zusätze und schließlich zum Cracken minderwertiger Öle zwecks Gewinnung von Benzin. In diesem Zusammenhang seien auch die vielen Kunstharze erwähnt, die durch Polymerisation von Crackfraktionen des Petroleums oder von Druckhydrierungsprodukten kohlenstoffhaltiger Materialien mittels $AlCl_3$ entstehen, und schließlich sei auch noch auf die Verwendung dieses Katalysators bei der Darstellung wichtiger Zwischenprodukte auf dem Gebiete der Farb- und Riechstoffe und Pharmazeutika hingewiesen.

Über die Friedel-Craftssche Reaktion der aliphatischen Lactone liegen bisher verhältnismäßig wenige Beobachtungen vor. Die ersten Versuche, aliphatische Lactone mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid umzusetzen, gehen auf J. F. Eijkman[7]) zurück, der im Jahre 1904 das $\gamma$-Methyl-butyrolacton der Friedel-Craftsschen Reaktion in Benzol unterwarf und dabei zur $\delta$-Phenyl-n-valeriansäure gelangte. In einer späteren Arbeit desselben Forschers wird über die Bildung der $\gamma, \gamma$-Diphenyl-n-valeriansäure[8]) aus $\alpha$-Angelicalacton berichtet. Dieselbe Säure wurde bei der von J. H. Helberger[9]) ausgeführten Friedel-Craftsschen Reaktion des Lävulinsäurechlorids neben dem Phenacylaceton, dem Hauptprodukt der Reaktion, erhalten. Das Lävulinsäurechlorid vermag sich also, wenn auch nur zum geringen Teil, in die isomere Form des $\gamma$-Chlor-$\gamma$-valerolactons umzulagern, aus welcher dann die $\gamma, \gamma$-Diphenyl-n-valeriansäure hervorgeht. Im Jahre 1937 untersuchte H. Beyer[10]) die Einwirkung von Benzol auf das $\delta$-Chlor-$\gamma$-valerolacton in Gegenwart von Aluminiumchlorid, womit erstmalig ein halogeniertes Lacton der Friedel-Craftsschen Reaktion unterworfen wurde. Hierbei konnte in Übereinstimmung mit den bereits erzielten Versuchsergebnissen eine quantitative Aufsprengung des Lactonringes beobachtet werden. Unter gleichzeitigem Ersatz des $\delta$-Chloratoms gegen die Phenylgruppe entsteht als Zwischenprodukt die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2AlCl_2$ bzw. die freie $\delta$-Phenyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure, aus der dann das Hauptprodukt

7) J. F. Eijkman, C. 1904, I, 1416.
8) J. F. Eijkman, C. 1907, II, 2046.
9) J. H. Helberger, A. 522, 269 (1936).
10) H. Beyer, B. 70, 1101 (1937).

die Reaktion, die $\gamma, \delta$-Diphenyl-valeriansäure, gebildet wird. In geringer Menge kondensieren sich je 2 Moleküle der $\delta$-Phenyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure wohl unter Austritt von 2 Mol. HCl und Wanderung der H-Atome zur Dihydro-anthracen-dibuttersäure-(9. 10), die dann in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von R. Scholl und Ch. Seer[11]) über Dihydro-anthracen-derivate durch $AlCl_3$ zur Anthracen-dibuttersäure-(9. 10) dehydriert wird. Der hierbei freiwerdende Wasserstoff vermag nun einen anderen Teil der $\delta$-Phenyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure zur $\delta$-Phenyl-n-valeriansäure zu reduzieren, die als drittes Reaktionsprodukt isoliert wurde.

Die Reaktion wurde mit 1.5 Mol. $AlCl_3$ auf 1 Mol. Lacton ausgeführt. Interessant ist hierbei die Feststellung von H. Beyer[12]), daß sich die Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten durch Variation der angewandten $AlCl_3$-Mengen charakteristisch ändern. Die hierfür gegebene Erklärung steht in Parallele zu der Arbeit von C. D. Nenitzescu und D. A. Isacescu[13]), in welcher diese Forscher eine Deutung der Bildungsweise des 9. 10-Diäthyl-anthracens aus Allylchlorid und Benzol bei Anwesenheit von $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ geben. Es konnte der Beweis erbracht werden, daß bei Anwendung von wasserfreiem Katalysator als einziges Reaktionsprodukt 1. 2-Diphenyl-propan gebildet wird, hingegen feuchtes oder sogenanntes „vergiftetes" $AlCl_3$ die Bildung von Diäthyl-anthracen hervorruft unter gleichzeitiger Bildung von n-Propyl-benzol. Auch bei der Friedel-Craftsschen Reaktion des $\delta$-Chlor-$\gamma$-valerolactons ist das $AlCl_3$ „vergiftet", denn es geht sicherlich mit dem Lacton eine stabile Molekülverbindung und mit der Säure eine Hauptvalenzbindung —$COOAlCl_2$ ein, so daß nur der Überschuß über ein Mol. $AlCl_3$ dann noch seine volle katalytische Wirksamkeit entfalten kann. Bei Anwendung von 1 Mol. $AlCl_3$ auf 1 Mol. Lacton ist das $AlCl_3$ weitgehendst „vergiftet", d. h. es kann die Kondensation der als Zwischenprodukt anzunehmenden $\delta$-Phenyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure mit Benzol zur $\gamma, \delta$-Diphenyl-valeriansäure nicht mehr in demselben Maße katalysieren, infolgedessen kondensieren sich zwei Moleküle der chlorierten Säure zur Anthracen-dibuttersäure-(9. 10). Andererseits wird durch Vermehrung des $AlCl_3$ auf 2 bis 3 Mol. mehr $\gamma, \delta$-Diphenyl-valeriansäure und wenig Anthracenderivat gebildet.

Die kurz darauf von H. Beyer[14]) ausgeführte Friedel-Craftssche Reaktion des $\delta$-Chlor-$\gamma$-valerolactons mit Toluol

11) R. Scholl u. Ch. Seer, B. 55, 330 (1922).
12) Vgl. H. Beyer, Habilitationsschrift, S. 14. Berlin (1939).
13) C. D. Nenitzescu u. D. A. Isacescu, B. 66, 1100 (1933).
14) H. Beyer, B. 70, 1482 (1937).

führte nur teilweise zu den erwarteten Ergebnissen. In Analogie zur $\gamma$, $\delta$-Diphenyl-valeriansäure wurde hierbei die $\gamma$, $\delta$-Di-p-tolyl-valeriansäure als Hauptprodukt der Reaktion erhalten. Die der Anthracen-buttersäure-(9. 10) entsprechende 2. 6-Dimethyl-anthracen-dibuttersäure-(9. 10) trat jedoch nicht auf. Statt ihrer wurde ein Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) erhalten, aus welchem letztere, die den Hauptanteil des Isomerengemisches bildet, isoliert werden konnte. Die Entstehung dieser Säuren ist durch Kondensation von einem Mol. der intermediär auftretenden $\delta$-p-Tolyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure mit je einem Mol. p- bzw. m-Xylol zu erklären, wobei primär Dihydro-anthracen-buttersäuren anzunehmen sind, die nun in zweiter Reaktion unter dem katalytischen Einfluß des $AlCl_3$ zu den entsprechenden Anthracen-buttersäuren dehydriert werden. Die isomeren Xylole entstehen durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Toluol neben Benzol. Gleichzeitig kondensieren sich zwei Moleküle des m- oder p-Xylols bzw. je eines des m- und p-Xylols vermutlich über die entsprechenden Methyl-benzylchloride und unter anschließender Scholl scher Dehydrierung zu einem Gemisch von 2. 6- bzw. 2. 7-Dimethyl-anthracen. Die Xylole zeigen demnach eine größere Neigung zur Anthracenbildung als je zwei Moleküle der $\gamma$-chlorierten Tolylvaleriansäure. Der bei den Dehydrierungsprozessen freiwerdende Wasserstoff reduziert nun andererseits einen Teil der $\delta$-p-Tolyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure zur $\delta$-p-Tolyl-n-valeriansäure, die hierbei, den Bedingungen entsprechend, im Verhältnis zur $\delta$-Phenyl-n-valeriansäure in doppelter Menge erhalten wurde.

Aus dem hier gegebenen Überblick über das Verhalten der aliphatischen Lactone bei der Friedel-Craftsschen Reaktion geht hervor, daß der Lactonring bei diesem Prozeß nicht erhalten bleibt, sondern vielmehr unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids eine quantitative Aufspaltung erfährt, wobei offenbar primär $\gamma$-chlorierte Säuren bzw. die Mol.-Verbindungen mit $AlCl_3$ gebildet werden, die, da sie sofort der weiteren Umsetzung unterliegen, bisher allerdings noch nicht gefaßt werden konnten. In zweiter Phase findet dann wohl in erster Linie ein Austausch des Cl-Atoms gegen die Arylgruppe statt. Somit erschließen sich also von den Lactonen aus brauchbare Darstellungsmethoden für die Synthese aromatisch substituierter Carbonsäuren.

Ein anderes Verhalten gegen $AlCl_3$ zeigen $\gamma$, $\gamma$-dichlorierte $\gamma$-Lactone. Hierbei wird der Lactonring nicht geöffnet. So erhielten W. Borsche und H. Kühn[15]) aus Succinylchlorid, das bei

15) W. Borsche u. H. Kühn, A. 526, 7 (1936).

Synthesen nach Friedel-Crafts überwiegend in der unsymmetrischen Form des $\gamma,\gamma$-Dichlor-$\gamma$-butyrolactons reagiert, $\gamma,\gamma$-Diaryl-$\gamma$-butyrolactone. In ähnlicher Weise wurde, wie W. Borsche und H. Schmidt[16]) neuerdings zeigen konnten, bei der Friedel-Craftsschen Reaktion des Tricarballylsäure- und $\alpha$-Phenyltricarballylsäurechlorids die Bildung von $\gamma,\gamma$-Diaryl-$\gamma$-butyrolacton-derivaten beobachtet. Die aromatischen $\gamma$-Lactone verhalten sich ähnlich wie die aliphatischen Lactone. So findet z. B. beim Phthalid, wie Earl J. King[17]) feststellte, bei der $AlCl_3$-Reaktion mit Benzol oder Naphthalin Aufspaltung des Lactonringes unter Bildung der o-Benzyl-benzoesäure bzw. o-$\beta$-Naphthyl-methyl-benzoesäure statt, das Diphenylphthalid dagegen bleibt bei diesem Prozeß unverändert. Aus diesem letzten Beispiel und den Ergebnissen bei den obigen $\gamma,\gamma$-Diaryl-butyrolactonen müßte man zu dem Schluß kommen, daß der Lactonring durch zwei $\gamma,\gamma$-Phenylgruppen stabilisiert wird. Über die $\delta$-Lactone liegt bisher nur eine Mitteilung von E. J. King[18]) vor, der das Cumarin der Friedel-Craftsschen Reaktion in Benzol unterwarf und neben viel unverändertem Cumarin sehr wenig $\beta$-Phenyl-$\alpha,\beta$-dihydrocumarin isolierte. Vermutlich wirkt der aromatische Charakter des Cumarins der Aufsprengung des Lactonringes entgegen.

Neuerdings konnten H. Bredereck und Mitarbeiter[19]) zeigen, daß bei Anwendung von Berylliumchlorid ähnliche Umsetzungen wie mit $AlCl_3$, einschließlich Spezialreaktionen des $AlCl_3$, wie Friesssche Verschiebung usw., erzielt werden können, wobei allerdings eine höhere Reaktionstemperatur erforderlich ist. Interessant ist hierbei die Feststellung von H. Bredereck[20]), daß die Umsetzungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Lactonen und Säureanhydriden bisher negativ verlaufen sind.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde nun die Friedel-Craftssche Reaktion des $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons durchgeführt.

Die Darstellung dieses Lactons, das nach dem Verfahren von A. Haller[21]) aus dem Kondensationsprodukt von Epichlorhydrin und Natriumbenzoylessigester durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure erhalten wird — eine Reaktion, die gleichzeitig von W.

16) W. Borsche u. H. Schmidt, B. 72, 1827 (1939).
17) E. J. King, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 562 (1927).
18) E. J. King, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 563 (1927).
19) H. Bredereck u. Mitarbeiter, B. 72, 1414 (1939).
20) Vgl. H. Beyer, Habilitationsschrift, S. 34.
21) A. Haller, Bull. Soc. chim. France (3) 31, 367 (1899); vgl. auch Beilstein, Bd. XIII, 497.

Traube und E. Lehmann[22]) vom Natriumacetessigester ausgehend zur Darstellung des $\alpha$-Acetyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons ausgeführt wurde — ließ sich wesentlich verbessern. Zur Erhöhung der Ausbeute an Lacton mußte das aus Natriumalkoholat, Benzoylessigester und Epichlorhydrin bestehende Reaktionsgemisch kurze Zeit auf 40—50° erwärmt werden. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, das Rohprodukt, statt aus Alkohol, aus Aceton/Äther umzukrystallisieren, wobei sofort ein reines Präparat vom Schmp. 105 bis 106° gewonnen werden konnte. Die Ausbeute an reinem Lacton beträgt 55—60%, während ein nach der von A. Haller angegebenen Vorschrift hergestelltes Präparat im günstigsten Fall in einer Ausbeute von 40% erhalten wurde. Mit p-Nitrophenylhydrazin lieferte das Lacton ein gut krystallisiertes p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 159°.

Unterwirft man nun das $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolacton mit 1.5 Mol. Aluminiumchlorid der Friedel-Craftsschen Reaktion in Benzol, so tritt unter Erwärmung auf 40—45° sofort lebhafte HCl-Entwicklung auf. Das Reaktionsgemisch mußte bis zur Beendigung derselben eine Woche lang unter dauerndem elektrischen Rühren auf 80—90° erhitzt werden, innerhalb welcher Zeit auch noch weitere 0.5 Mol. Aluminiumchlorid hinzugefügt wurden, so, daß also im ganzen 2 Mol. $AlCl_3$ auf 1 Mol. Lacton zur Anwendung kamen. Unter diesen Bedingungen wurde ein fast halogenfreies Öl erhalten. Nachdem die sauren Bestandteile mit verdünnter Natronlauge herausgelöst waren, ließ sich durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum das noch nicht bekannte 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{11}H_{11}$, und das ebenfalls bisher unbekannte ($\gamma$, $\delta$-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 CO \cdot C_6H_5$, isolieren. Der Vorlauf besteht aus einem Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe von riechstoffartigem Charakter, das z. T. wenig Cl-haltig war und aus dem bisher trotz aller nur möglichen Trennungsverfahren kein Kohlenwasserstoff rein zu erhalten war.

Das 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin oder (ac-1-Tetralyl)-phenyl-keton bildet ein viscoses gelbes Öl vom Sdp. 182—183°/0.5 mm. Die Ausbeute beträgt 13—15% bezogen auf das angewandte Lacton. Mit Semicarbazid wurde ein gut krystallisiertes Semicarbazon vom Schmp. 171° erhalten.

In einer amerikanischen Patentschrift[23]) wird die Bildung eines Tetrahydronaphthyl-phenyl-ketons durch $CO_2$-Abspaltung aus

22) W. Traube u. E. Lehmann, B. 32, 720 (1899); B. 34, 1980 (1901).
23) Amer. Pat. 1 936 091 (C 1934, I, 3521).

Tetrahydronaphthoyl-benzoesäure erwähnt. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein ar-Derivat des Tetralins, das mit dem von W. Scharwin[24]) bei der Friedel-Craftsschen Reaktion des Tetralins mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff erhaltenen ar-β-Benzoyl-tetralin identisch ist, da zur Darstellung der Tetrahydronaphthoyl-benzoesäure auf die Friedel-Craftssche Reaktion des Tetralins mit Phthalsäureanhydrid verwiesen wird, wobei die Kondensation am aromatischen Ring des Tetralins, und zwar in β-Stellung, erfolgt unter Bildung der 2-(ar-β-Tetraloyl)-benzoesäure[25]). Die entsprechende 2-(ar-α-Tetraloyl)-benzoesäure wurde erst viel später von L. F. Fieser und E. B. Hershberg[26]) bei der Umsetzung der Grignardverbindung des ar-α-Bromtetralins mit Phthalsäureanhydrid erhalten.

Die katalytische Hydrierung des (ac-1-Tetralyl)-phenyl-ketons mit $PtO_2$ als Katalysator bewirkte die Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff und führte zu dem entsprechenden sekundären Alkohol, dem (ac-1-Tetralyl)-phenyl-carbinol, $(C_{11}H_{11})(C_6H_5)CH(OH)$, vom Schmp. 103°. Für die Konstitutionsaufklärung des (1-Tetralyl)-phenyl-ketons war die Reduktion mit Zinkamalgam nach Clemmensen von entscheidender Bedeutung, wobei aus dem Keton das noch nicht bekannte 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{11}H_{11}$, entstand, das auf anderem Wege bei der Clemmensen-Reduktion des von H. Beyer[27]) dargestellten 4-Benzyl-tetralons-(1) erhalten werden konnte. Das 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin bildet ein farbloses, blauviolett fluorescierendes Öl vom Sdp. 145—146°/0.6 mm bzw. 186—187°/13 mm und besitzt einen charakteristischen Geruch. Das in der Literatur erwähnte Tetrahydro-α-benzyl-naphthalin[28]) vom Sdp. 193°/13 mm, über dessen Konstitution jedoch keine näheren Angaben gemacht werden, ist wohl als ein isomeres, am aromatischen Ring des Tetralins substituiertes Benzylderivat anzusprechen. Seine Darstellung erfolgte durch katalytische Hydrierung von α-Benzyl-naphthalin. Da jedoch, wie an anderer Stelle beschrieben wird, aus dem β-Methyl-naphthalin unter denselben Bedingungen ar-β-Methyl-tetrahydronaphthalin[29]) entsteht, ist anzunehmen, daß auch hierbei der nicht substituierte Ring hydiert wird, und ein ar-α-Benzyl-tetralin erhalten

24) W. Scharwin, B. 35, 2513 (1902).
25) DRP. 346 673 (C. 1922, II, 1080).
26) L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2333 (1937).
27) H. Beyer, B. 70, 1109 (1937).
28) G. Hugel, Congr. Graissage, Compt. rend. 1931, 146.
29) DRP. 346 673 (C. 1922, II, 1080).

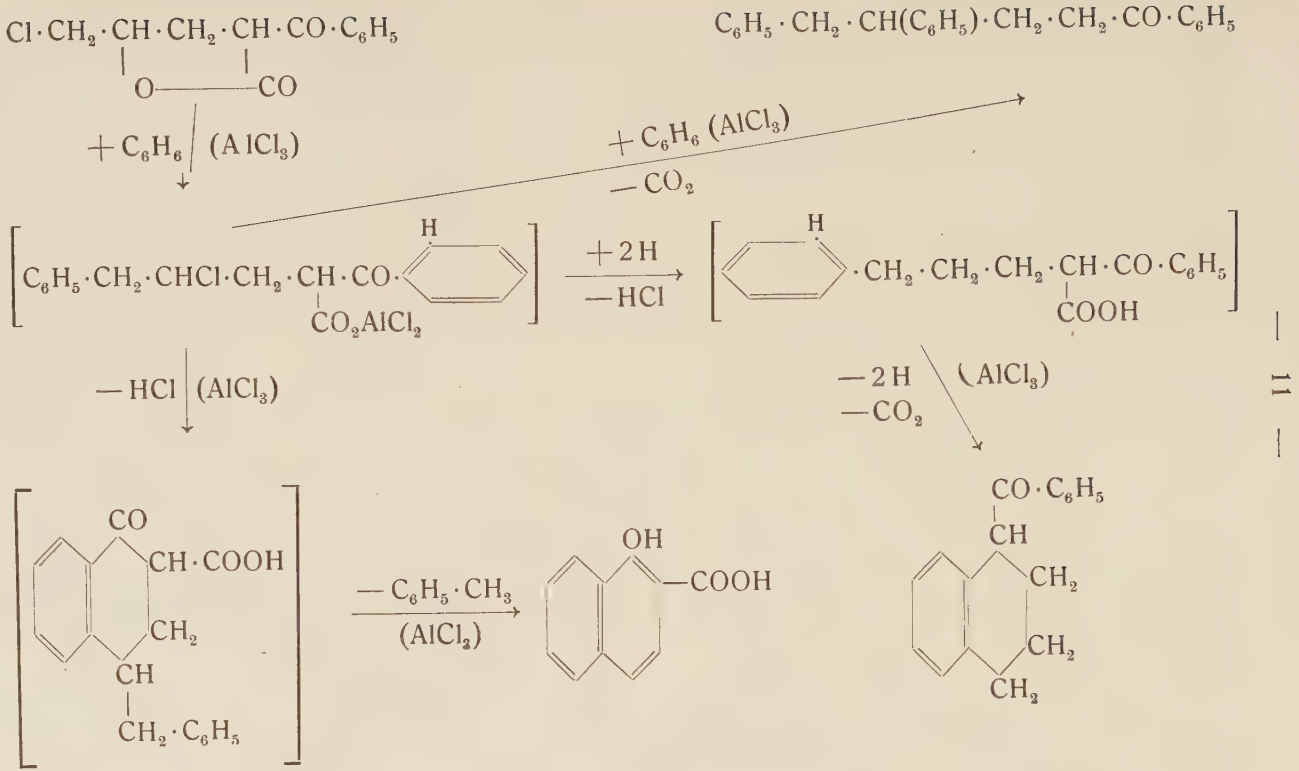
wird, das demnach mit dem sowohl aus dem 1-Benzoyl-1. 2. 3. 4-tetrahydronaphthalin als auch aus dem 4-Benzyl-tetralon-(1) erhältlichen Reduktionsprodukt, dem ac-1-Benzyl-tetralin nicht identisch sein kann.

Das ($\gamma, \delta$-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton wurde aus den bei 220—230°/0.4 mm übergehenden Anteilen des Rohöls isoliert. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schön ausgebildete, glänzende, weiße Prismen vom Schmp. 108 bis 109°. Sein Semicarbazon schmilzt bei 180—181°, sein p-Nitrophenylhydrazon bei 137—138°. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt 7—10% bezogen auf das angewandte Lacton. Die Reduktion mit Zinkamalgam nach Clemmensen führte zu dem ebenfalls noch nicht bekannten 1. 2. 5-Triphenyl-pentan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, vom Schmp. 39—40°.

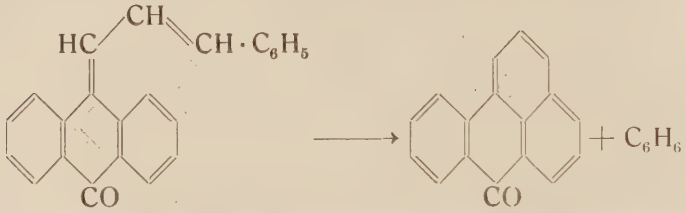
Aus den sauren Anteilen des Rohöls konnte schließlich als drittes Reaktionsprodukt der Friedel-Craftsschen Synthese die bereits bekannte 1-Oxy-2-naphthoesäure[30]) isoliert werden. Ihre Reindarstellung wird durch harzige Nebenprodukte, die sich nur unvollständig abtrennen lassen, erschwert und ist mit erheblichen Verlusten verbunden, so daß die reine Säure nur in einer Ausbeute von 11—15% (bezogen auf das angewandte Lacton) gefaßt werden konnte. Zu diesem Zweck wurde das Rohprodukt erneut in Natronlauge aufgenommen, mit Tierkohle behandelt und alsdann mit verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Die zuletzt ausgefallenen Anteile stellen ein reines Präparat vom Schmp. 197° dar. Die so erhaltene 1-Oxy-2-naphthoesäure wurde durch Mischschmelzpunkt und Analyse identifiziert und gab mit $FeCl_3$ die für diese Säure charakteristische blaue Farbreaktion[31]). Zur weiteren Identifizierung wurde mittels ätherischer Diazomethanlösung der ebenfalls bekannte Methylester[32]) vom Schmp. 78° hergestellt, aus welchem das gut krystallisierte, bisher noch nicht bekannte Hydrazid, das bei 213° schmilzt, erhalten wurde. Die 1-Oxy-2-naphthoesäure findet in der Technik zur Darstellung saurer Azofarbstoffe Verwendung und wird durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf $\alpha$-Naphtholnatrium erhalten.

Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung dieser drei Stoffe aus dem $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolacton führt, läßt sich nach den bisher aufgeklärten Versuchsergebnissen wohl durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:

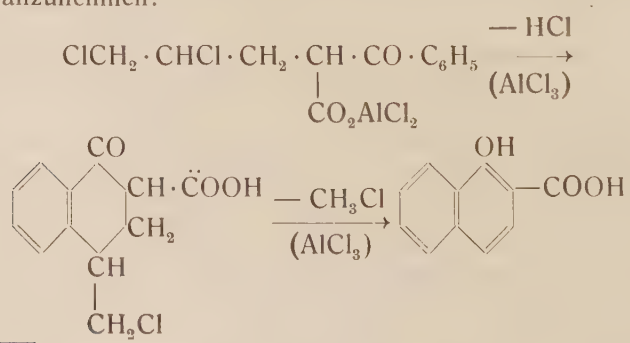
30) Beilstein, Bd. X, 331.
31) R. Schmitt u. E. Burkard, B. 20, 2699 (1887).
32) W. Hückel u. E. Goth, B. 57, 1289 (1924).


Cl·CH2·CH·CH2·CH·CO·C6H5
O
CO
+ C6H6
(AlCl3)
C6H5·CH2·CH(C6H5)·CH2·CH2·CO·C6H5
+ C6H6 (AlCl3)
— CO2
C6H5·CH2·CHCl·CH2·CH·CO·
H
CO2AlCl2
+ 2H
— HCl
·CH2·CH2·CH2·CH·CO·C6H5
COOH
— HCl
(AlCl3)
— 2H
— CO2
(AlCl3)
CO
CH·COOH
CH2
CH
CH2·C6H5
— C6H5·CH3
(AlCl2)
OH
—COOH
CO·C6H5
CH
CH2
CH2
CH2

In erster Reaktion findet also unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids ein Austausch des $\delta$-Chlor-Atoms gegen den Phenylrest statt, gleichzeitig wird der Lactonring geöffnet, wobei als Zwischenprodukt offenbar die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2AlCl_2$ bzw. die freie $\beta$-Ketosäure gebildet wird, die nun erwartungsgemäß, unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ersatz des Cl-Atoms gegen Phenyl, in das ($\gamma$, $\delta$-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton übergeht. Gleichzeitig vermag das Aluminiumchlorid einen intramolekularen Ringschluß auszulösen, wobei unter Abspaltung von HCl aus einem anderen Teil der intermediär anzunehmenden $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-phenyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure wahrscheinlich zunächst ein instabiles Zwischenprodukt entsteht, das alsdann Toluol abspaltet und sich zur 1-Oxy-2-naphthoesäure isomerisiert. Für diese eigenartige Reaktion liegt bisher nur ein Analogiefall in der Literatur vor, nämlich der Ringschluß des Cinnamylidenanthrons zum Benzanthron [33]) mittels $AlCl_3$, der vermutlich in der Weise verläuft, daß der in 1-Stellung befindliche Wasserstoff wandert und zusammen mit dem Phenylrest als Benzol austritt:




Da das $\delta$-Chlor-Atom anscheinend nur sehr langsam gegen Phenyl ausgetauscht wird, was aus der langen Reaktionsdauer und der hohen Temperatur, die zur Ausführung der Friedel-Craftsschen Reaktion des $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons erforderlich waren, hervorgeht, ist die Bildung der 1-Oxy-2-naphthoesäure zum Teil wohl auch noch nach folgendem Reaktionsschema anzunehmen:




33) I. G. Farbenindustrie A.-G., DRP. 488 606.

wobei also nach dem Ringschluß Abspaltung von Methylchlorid stattfindet, das dann in zweiter Reaktion in Toluol umgewandelt wird. Eine ähnliche Abspaltung von Methylchlorid konnte bisher noch nicht beobachtet werden. Dagegen sind Ringschlüsse unter Abspaltung von HCl häufig. Es sei nur an den von v. Braun[34]) ausgeführten Ringschluß des δ-Phenyl-butylchlorids zum Tetralin mittels $AlCl_3$ erinnert.

In gänzlich anderer Art vollzieht sich die Bildung des zweiten Naphthalinderivates, die wohl in der Weise erfolgt, daß ein dritter Teil der als Zwischenprodukt auftretenden α-Benzoyl-δ-phenyl-γ-chlor-valeriansäure zur α-Benzoyl-δ-phenyl-n-valeriansäure reduziert wird, die nun unter Abspaltung von Kohlendioxyd gleichzeitig einem unter Ringschluß verlaufenden Dehydrierungsprozeß unterliegt, der zur Bildung des 1-Benzoyl-1. 2. 3. 4-tetrahydronaphthalin führt. Der hier beobachtete Ringschluß des (δ-Phenyl-n-butyl)-phenyl-ketons zum α-Benzoyl-tetralin, bei dem ein aromatisch gebundenes Wasserstoffatom und ein Wasserstoffatom der Seitenkette — das vermutlich durch die benachbarte Benzoylgruppe aktiviert wird — abgespalten werden, stellt zugleich eine neuartige und interessante Dehydrierungsreaktion des $AlCl_3$ dar. Bisher wurden ähnliche intramolekulare Dehydrierungserscheinungen, die zur Ausbildung neuer Ringsysteme führen, ausschließlich an aromatischen Kernen beobachtet. Als ein einfaches Beispiel dieser sogenannten Scholl schen Reaktion sei hier die Bildung des Benzanthrons[35]) aus dem α-Benzoyl-naphthalin in Gegenwart von $AlCl_3$ erwähnt. Der zur Reduktion der γ-chlorierten α-Benzoyl-δ-phenyl-valeriansäure erforderliche Wasserstoff entstammt einem bisher unbekannten Dehydrierungsprozeß.

Die Bildung der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe läßt sich vorerst nur so deuten, daß der bei der Dehydrierung des (δ-Phenyl-n-butyl)-phenyl-ketons freiwerdende Wasserstoff an einem anderen Teil desselben Ketons oder an einem Teil des (γ, δ-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-ketons eine Spaltung der Kohlenwasserstoffkette bewirkt unter Bildung von Kohlenwasserstoffen niederen Molekulargewichts. Ob vorher eine Reduktion der Ketogruppe im Sinne einer Clemmensen-Reduktion erfolgt und in welcher Art die Spaltungsprodukte unter der Einwirkung des $AlCl_3$ nun weiter verändert werden, läßt sich vorläufig jedoch nicht feststellen, da die entsprechenden Verbindungen bzw. die aus ihnen her-

34) J. v. Braun u. H. Deutsch, B. 45, 1267 (1912).
35) R. Scholl u. Ch. Seer, A. 394, 116 (1912).

vorgegangenen Umwandlungsprodukte bisher nicht isoliert und daher der genauen Analyse bzw. Molekulargewichtsbestimmung nicht unterworfen werden konnten. Auf Grund der von C. D. Nenitzescu und Mitarbeitern[36]) beobachteten Veränderungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch $AlCl_3$ wären hierbei Isomerisierungs-, Polymerisierungs- und Cyclisierungsvorgänge in Betracht zu ziehen.

Die Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten der Friedel-Craftsschen Synthese des $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons zeigen, daß bei diesem Prozeß intramolekulare Ringschlüsse, die zur Synthese von Derivaten der Naphthalinreihe führen, bevorzugt erfolgen. Die Bildung dieser Verbindungen ist charakteristisch für die $AlCl_3$-Reaktion des $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons. Es zeigt somit ein anderes Verhalten gegen $AlCl_3$ als auf Grund der bei der Friedel-Craftsschen Reaktion des $\delta$-Chlor-$\gamma$-valerolactons erzielten Ergebnisse zu erwarten war, nach welchen hierbei in erster Linie die Bildung von phenylierten Ketonen anzunehmen war. Ein der eingangs erwähnten Anthracendibuttersäure entsprechendes Antracenketon konnte nicht beobachtet werden. Demnach tritt bei der intermediär anzunehmenden $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-phenyl-$\gamma$-chlor-valeriansäure die Neigung zu intermolekularer HCl Abspaltung vollständig zurück zugunsten intramolekularer HCl-Abspaltung.

Anschließend an die Friedel-Craftssche Reaktion des $\alpha$-Benzoyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons wurde das Verhalten des $\alpha$-Acetyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolactons gegen $AlCl_3$ untersucht.

Die Darstellung des Lactons, das erstmalig von W. Traube und E. Lehmann[37]) aus dem bei der Kondensation von Natriumacetessigester mit Epichlorhydrin entstehenden Reaktionsprodukt erhalten wurde, erfolgte nach den Angaben von H. Leuchs[38]), wonach durch Anwendung von 2 Mol. Acetessigester auf 1 Mol. Lacton die Ausbeute an $\alpha$-Acetyl-$\delta$-chlor-$\gamma$-valerolacton erheblich verbessert werden konnte. Das Lacton wurde durch sein gut krystallisiertes, bisher noch nicht bekanntes p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 153° charakterisiert. Bei der Darstellung des Lactons konnte aus den bei 130—135°/12 mm siedenden Anteilen der gut krystallisierte 2-Chlormethyl-5-methyl-2. 3-dihydrofurancarbonsäure-(4)-äthylester in geringer Menge isoliert werden. Diesen Ester hatten früher A. Haller und F. March[39]) aus

36) Vgl. C. D. Nenitzescu, Angew. Chemie 52, 235 (1939).
37) W. Traube u. E. Lehmann, B. 32, 720 (1899); B. 34, 1980 (1911).
38) H. Leuchs, B. 44, 1511 (1906).
39) A. Haller u. F. March, Compt. rend. Acad. Sciences 137, 12 (1903).

dem Kondensationsprodukt von Epichlorhydrin und Acetondicarbonsäureester sowie aus dem obigen Lacton mit alkoholischer Salzsäure dargestellt.

Die Friedel-Craftssche Reaktion des α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolactons wurde in der Weise, wie beim α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton beschrieben, ausgeführt. Die genaue Trennung des Reaktionsgemisches der $AlCl_3$-Reaktion muß einer späteren eingehenden Arbeit vorbehalten bleiben. Bisher konnte als einziger Stoff das dem (γ, δ-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton entsprechende (γ, δ-Diphenyl-n-butyl)-methyl-keton, $C_{18}H_{20}O$, sichergestellt werden. Das Keton bildet ein dickes, gelbes Öl vom Sdp. 172°/0.4 mm und wurde durch sein p-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 150—151° charakterisiert. Als Vorlauf entstand, ähnlich wie bei der $AlCl_3$-Reaktion des α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolactons, ein Kohlenwasserstoffgemisch von riechstoffartigem Charakter, das sich jedoch nicht in einheitliche Bestandteile zerlegen ließ. Ferner wurde bei der Trennung des Reaktionsgemisches im Hochvakuum ein gut krystallisierter Kohlenwasserstoff isoliert, der auf Grund der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$ haben muß. Seine Lösungen zeigen eine intensive blauviolette Fluorescenz, der Schmp. der reinen Verbindung liegt bei 155—157°. Eine Konstitutionsformel konnte, in Anbetracht der geringen Ausbeute, in welcher dieser Stoff erhalten wurde, vorläufig noch nicht ermittelt werden. Das Auftreten einer Säure läßt sich vorerst nur so deuten, daß die in Analogie zur γ-chlorierten α-Benzoyl-δ-phenyl-valeriansäure hierbei als Zwischenprodukt gebildete α-Acetyl-δ-phenyl-γ-chlor-valeriansäure aus ihrer Enolform in die entsprechende Dihydrofurancarbonsäure übergeht. Vermutlich entsteht bei der $AlCl_3$-Reaktion des α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolactons auch eine dem α-Benzoyl-tetralin entsprechende α-acetylierte Tetralinverbindung, deren Bildung in gleicher Weise durch intramolekulare Wasserstoffabspaltung aus dem intermediär auftretenden (δ-Phenyl-n-butyl)-methyl-keton anzunehmen ist.

Die Friedel-Craftssche Reaktion der α-acylierten chlorierten Lactone mit Benzol liefert somit nicht nur eine neue Darstellungsmethode für aromatisch substituierte Ketone, sondern erschließt gleichzeitig in einfacher Weise neue Wege zur Synthese von Derivaten der Naphthalinreihe. In entsprechender Weise läßt sich bei der Umsetzung mit Naphthalin, Acenaphthen, Chrysen usw. die Bildung von Ketonen höher kondensierter Ringsysteme voraussehen.

II.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolacton der 2-Chlormethyl-5-methyl-2.3-dihydrofurancarbonsäure-(4)-äthylester. Die Darstellung dieses Esters konnte in der Weise vereinfacht werden, daß man, anstatt vom reinen α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolacton auszugehen, das bei der Darstellung des Lactons sich bildende Reaktionsgemisch aus Natriumacetessigester und Epichlorhydrin sofort mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure behandelte und einige Stunden erwärmte. Der Ester wurde hierbei in guter Ausbeute erhalten. Der Reaktionsmechanismus, der zu seiner Bildung führt, ist ohne weiteres ersichtlich: in erster Reaktion vollzieht sich die Veresterung des Lactons, in zweiter Reaktion wird aus dem γ-Oxy-keton unter Wasserabspaltung das Dihydrofuranderivat gebildet. In entsprechender Weise entstehen aus γ-Diketonen Furanderivate [40]). Kennzeichnend für die Leichtigkeit, mit der die Furanbildung erfolgt, ist die Tatsache, daß der 2-Chlormethyl-5-methyl-2.3-dihydrofurancarbonsäure-(4)-äthylester in geringer Menge bei der nach H. Leuchs ausgeführten Darstellung des α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolactons erhalten werden konnte, wobei sich diese Verbindung bereits beim Abdestillieren des Alkohols aus der neutralisierten alkoholischen Lösung des Lactons bildet.

Um nähere Einblicke in das Verhalten der Dihydrofuranderivate gegen $AlCl_3$ zu gewinnen, über das bisher keine Beobachtungen vorliegen, wurde der Ester der Friedel-Craftsschen Reaktion in Benzol unterworfen. Es konnte jedoch keine wesentliche Umsetzung erzielt werden, der Ester wurde größtenteils unverändert zurückgewonnen. Demnach scheinen die Dihydrofuran-Verbindungen der Friedel-Craftsschen Reaktion schwerer zugänglich zu sein, im Gegensatz zu den Furanderivaten, die sich in üblicher Weise umsetzen. So entsteht z. B. aus 5-Chlormethyl-furfurol, Benzol und $AlCl_3$ in guter Ausbeute 5-Benzyl-furfurol [41]). Eine Aufspaltung des Furanringes durch $AlCl_3$ konnte bisher nur in einem Fall beobachtet werden, und zwar bei der Friedel-Craftsschen Reaktion der Brenzschleimsäure mit Benzol, wobei nach den Angaben von H. Gilman [42]) α-Naphthoesäure erhalten wird.

40) Richter-Anschütz, Bd. I, 443 (1935).
41) H. J. Horstman u. F. Robinson, Journ. chem. Soc. London 95, 1325 (1909).
42) H. Gilman, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 745 (1934).

Auch anderen Umsetzungen gegenüber erwies sich der 2-Chlormethyl-5-methyl-2. 3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-äthylester als äußerst stabil und reaktionsträge. Die Überführung in das Hydrazid gelang nicht, auch hierbei wurde der Ausgangsstoff wiedergewonnen, ebenso wie beim Erhitzen des Esters mit überschüssigem, konzentriertem wäßrigen Ammoniak im Einschmelzrohr auf 100°.

Aus dem α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton lassen sich ebenfalls in einfacher Weise Dihydrofuranderivate gewinnen. Erhitzt man das Lacton mit alkoholischer Salzsäure, so erhält man daraus den 2-Chlormethyl-5-phenyl-2.3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-äthylester, $C_{14}H_{15}O_3Cl$. Die entsprechende Behandlung mit HCl-Methanol führt zum 2-Chlormethyl-5-phenyl-2.3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-methylester, $C_{13}H_{13}O_3Cl$. Die Ester bilden dickflüssige, fast farblose Öle, die bei 160—162°/0.18 mm bzw. 163—164°/0.1 mm sieden und bisher keine Neigung zur Krystallisation gezeigt haben.

Auch beim Erhitzen des α-Benzoyl-α, δ-dichlor-γ-valerolactons, $C_{12}H_{10}O_3Cl_2$, mit Salzsäure (1:1) entstand nach Öffnung des Lactonringes unter Abspaltung von Kohlendioxyd und gleichzeitiger Abspaltung von Wasser das 2-Chlormethyl-4-chlor-5-phenyl-2.3-dihydrofuran, $C_{11}H_{10}OCl_2$. Diese Verbindung stellt ein dünnflüssiges, grünlich gelbes, fast geruchloses Öl vom Sdp. 135—136°/0.2 mm dar und ist nur kurze Zeit haltbar. Das α-Benzoyl-α, δ-dichlor-γ-valerolacton läßt sich in guter Ausbeute durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton gewinnen. Es bildet aus Äther glänzende, weiße 6-seitige Blättchen vom Schmp. 69° und läßt sich im Hochvakuum destillieren, Sdp. 184—185°/0.1 mm. Es wurde von H. Beyer[43]) als α-chloriertes Keton zur Synthese von verschiedenen Thiazolderivaten erfolgreich angewendet.

43) H. Beyer, unveröffentlichte Versuche.

# Beschreibung der Versuche.

## I. Teil.

### *α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton.*

48 g Benzoylessigester (¼ Mol.) wurden bei 5° mit einer Lösung von 5.75 g Natrium (¼ Grammatom) in 100 ccm absol. Alkohol versetzt und 23.2 g Epichlorhydrin (¼ Mol.) hinzugefügt. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung auf 30—40° ein. Man ließ über Nacht stehen und erhitzte nun 1 Stunde auf 45—50°, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine weiße, krystalline Masse verwandelte. (Zuweilen erfolgte die Ausscheidung des aus Natriumbenzoylessigester und Epichlorhydrin gebildeten Kondensationsproduktes auch schon früher). Nach 2- bis 3-tägigem Stehen wurde das Natriumsalz abgesaugt, mehrfach mit Äther nachgewaschen, getrocknet, in etwa 450 ccm Wasser gelöst, und die Lösung in der Kälte tropfenweise mit 2n-Salzsäure angesäuert (stark kongosauer). Die zuerst ausfallenden Öltropfen wurden beim Anreiben krystallin. Das Lacton wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausbeute an trocknem Rohprodukt 38—40 g, Schmp. 95 bis 98°. Das Rohprodukt wurde in der Hitze in 50 ccm Aceton gelöst und die Lösung heiß filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte feine, weiße Nadeln ab, die sich nach Zugabe von Äther (etwa 200 ccm) anreicherten. Man erhielt so 25—28 g Lacton vom Schmp. 105—106°. Aus der Mutterlauge wurden nach mehrtägigem Stehen weitere 8—9 g an reinem Lacton gewonnen.

*p-Nitrophenylhydrazon:* 0.72 g α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton ($^3/_{1000}$ Mol.) und 0.47 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in 25 ccm gew. Alkohol gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der fast bis zur Trockne eingedampften Lösung erstarrte das p-Nitrophenylhydrazon nach kurzem Stehen in Form gelber Krystalle. Ausbeute 1 g. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 159°. Es ist leicht löslich in den Alkoholen in der Hitze, ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, aus welchem es beim Erkalten in Form hellgelber, 4-seitiger Blättchen herauskam. In Wasser ist es unlöslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten wäßriger Alkohol. Es bildet hieraus hellgelbe Nadeln und Lanzetten.

$C_{18}H_{16}O_4N_3Cl$ (373.5). Ber. C 57.83, H 4.28, N 11.25.
Gef. C 57.89, H 4.26(M), N 11.23(M).

*Die Friedel-Craftssche Reaktion des α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolactons in Benzol.*

48 g α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton ($^2/_{10}$ Mol.) in 500 ccm trocknem Benzol wurden bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren mit 40 g fein gepulvertem, sublimiertem Aluminiumchlorid ($^3/_{10}$ Mol.) versetzt, wobei sofort Erwärmung auf 30—40° eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde nun allmählich auf 80—90° erwärmt und 1 Woche lang bei dieser Temperatur gerührt. Am dritten Tage hatte die lebhafte HCl-Entwicklung nachgelassen, setzte jedoch nach Hinzufügen von weiteren 13.3 g Aluminiumchlorid ($^1/_{10}$ Mol.) erneut ein und war nach 4 Tagen praktisch beendet. Die dunkelbraune, z. T. harzige Lösung wurde in ein Gemisch von 500 ccm Eiswasser und 150 ccm konz. Salzsäure gegossen, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßrige Schicht noch zweimal mit je 150 ccm Äther ausgeäthert. Benzol- und Ätherauszüge wurden vereint und gut getrocknet. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel hinterblieb ein dunkelbraunes Öl (etwa 65 g), das in 300 ccm Äther aufgenommen und mit 150 ccm 2n-Natronlauge durchgeschüttelt wurde. Die alkalische Lösung wurde noch einmal ausgeäthert. Die vereinten ätherischen Lösungen wurden getrocknet, und der Äther vertrieben. Das zurückgebliebene rotbraune Öl (40—42 g) war fast halogenfrei.

Die Destillation im Hochvakuum ergab folgende Fraktionen:

*Fraktion I:* Sdp. $_{0.4}$ 100—110° (Metallbadtemp. 150—210°). 11—12 g eines farblosen, dünnflüssigen Öles von charakteristischem Geruch, das schwach Cl-haltig war. Auch bei der nun folgenden Destillation im Vakuum ging es uneinheitlich innerhalb mehrerer Grade über, ohne daß ein scharfer Siedepunkt festgestellt werden konnte (Hauptmenge bei 122—134°/14 mm). Sdp. unter gewöhnlichem Druck 240—261°, die Analysenwerte der einzelnen Fraktionen ergaben 90.5—91% C und 7.2—7.5% H, Mol.-Gew. 154 (in Benzol), wenig verunreinigter Kohlenwasserstoff, der nicht rein zu erhalten war.

*Fraktion II:* Sdp. $_{0.4}$ 180—205° (Badtemp. 220—250°). Die Hauptmenge eines dicken gelben Öles ging bei 185—190° über. Gesamtmenge 11—12 g. Die Wiederholung der Destillation lieferte 6—7 g 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin oder (ac-1-Tetralyl)-phenyl-keton vom Sdp. $_{0.4}$ 178 bis 179° (Badtemp. 200—205°).

*Fraktion III:* Sdp. $_{0.4}$ 220—230° (Badtemp. 250—310°). Stark viscoses rotbraunes Öl, das zum größten Teil bereits während der Destillation erstarrte. Gesamtmenge 8—10 g. Durch Aufnehmen der

Fraktion in wenig eiskaltem Alkohol ließ sich die feste Substanz abtrennen. Ausbeute an ($\gamma$, $\delta$-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton 4.5—6 g.

*(ac-1-Tetralyl)-phenyl-keton.*

Das Keton bildet ein viscoses, hellgelbes Öl. Zur Analyse wurde es in sein Semicarbazon verwandelt. Aus dem umkrystallisierten reinen Derivat ließ sich das Keton durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure wieder abscheiden. Man destillierte erneut im Hochvakuum, Sdp. $_{0.5}$ 182—183°. Es ist mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar, nicht mischbar mit Wasser. Unter der Analysenquarzlampe lebhafte blauviolette Fluorescenz.

$C_{17}H_{16}O$ (236). Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 85.86, H 6.89 (M).

*Semicarbazon:* 4.1 g Keton und 2.2 g Semicarbazid-hydrochlorid wurden in wäßrigem Alkohol gelöst und mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft. (Reaktionsdauer 5 Stunden.) Das zurückbleibende Öl krystallisierte beim Anreiben. Ausbeute 3.1 g. Der Stoff wurde aus Alkohol (Löslichkeit 1:25) in Form rechteckiger Blättchen erhalten. Er sintert bei 168° und schmilzt klar bei 171°.

$C_{18}H_{19}ON_3$ (293). Ber. C 73.72, H 6.48, N 14.33.
Gef. C 73.74, H 6.41(M), N 14.26(M).

*Spaltung des Semicarbazons:* 3 g Semicarbazon in 10 ccm Eisessig wurden mit 75 ccm 30-proz. Salzsäure 14 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Sdp. $_{0.5}$ 182—183° (Badtemp. 220°). Gesamtmenge 1 g.

*Katalytische Hydrierung des Ketons.*
*(ac-1-Tetralyl)-phenyl-carbinol.*

2.3 g Keton wurden in 30 ccm gew. Alkohol aufgenommen und bei Zimmertemperatur in einer Schüttelente unter Zugabe von 104 mg $PtO_2$ hydriert. Nach 3 Stunden wurden nochmals 102.4 mg $PtO_2$ hinzugefügt. Die Wasserstoffaufnahme war nach insgesamt 7 Stunden beendet. Der $H_2$-Verbrauch entsprach 2 H-Atomen. (Aufgenommene ccm $H_2$ bei 24°/751 mm = 287, berechnet 285.) Man trennte vom Platin ab und dampfte die Lösung im Vakuum ein. Das zurückbleibende Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp. $_{0.6}$ 186—187° (Badtemp. 230°). Gesamtmenge 1.3 g. Das gelbliche, viscose Öl, das unter der Analysenquarzlampe lebhafte hellblaue Fluorescenz zeigte, erstarrte nach kurzem Stehen. Schmp. nach

2maligem Umkrystallisieren aus Ligroin 101°. Der Stoff bildet zu dichten Büscheln vereinigte fadenartige Krystalle und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{17}H_{18}O$ (238). Ber. C 85.71, H 7.56, Mol.-Gew. 238.
Gef. C 85.68, H 7.70(M), Mol.-Gew. 234 (nach Rast).

*Reduktion des Ketons nach Clemmensen.*
*ac-1-Benzyl-tetralin.*

4 g Keton wurden in 10 ccm Eisessig mit 10 g amalgamiertem Zink unter allmählicher Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Alsdann goß man in Eiswasser und nahm das hellgelbe, fluorescierende Öl in Äther auf. Bei der Destillation im Hochvakuum ging es bei 145—147°/0.6 mm (Badtemp. 187—210°) über. Die Wiederholung der Destillation ergab Sdp. $_{0.6}$ 145—146°. Ausbeute 2 g. Farbloses, blauviolett fluorescierendes Öl von charakteristischem Geruch.

$C_{17}H_{18}$ (222). Ber. C 91.89, H 8.11. Gef. C 91.75, H 8.03(M).

*ac-1-Benzyl-tetralin aus 4-Benzyl-tetralon-(1).*

12 g 4-Benzyl-tetralon-(1) [44]) wurden in 20 ccm Eisessig mit 20 g amalgamiertem Zink und 100 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das hierbei gebildete fluorescierende Öl wurde nach Zugabe von Eiswasser in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Sdp. $_{0.6}$ 144—148° (Badtemp. 180—215°). 8 g eines farblosen, blauviolett fluorescierenden Öles. Die Wiederholung der Destillation zeigte Sdp. $_{0.25}$ 142—143°.

$C_{17}H_{18}$ (222). Ber. C 91.89, H 8.11. Gef. C 92.21, H 7.85(M).

*(γ, δ-Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton.*

Das Keton bildet aus Alkohol, in welchem es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte dagegen sehr schwer löslich ist, glänzende, derbe, weiße Prismen vom Schmp. 108—109°. Auch aus Ligroin wurde es in Form schön ausgebildeter Prismen erhalten. In Benzol und Chloroform löst es sich sehr leicht, in Äther ist es fast unlöslich.

$C_{23}H_{22}O$ (314). Ber. C 87.90, H 7.01, Mol.-Gew. 314.
Gef. C 87.68, H 6.94(M), Mol.-Gew. 302 (nach Rast).

44) H. Beyer, B. 70, 1109 (1937).

*Semicarbazon:* 0.62 g Keton ($^2/_{1000}$ Mol.) und 0.3 g Semicarbazid-hydrochlorid löste man in wenig wäßrigem Alkohol und dampfte mehrmals auf dem Wasserbade ein. Zur Entfernung von unverändertem Keton mußte das Semicarbazon wiederholt aus Benzol umkrystallisiert werden. Feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 180—181°.

$C_{24}H_{25}ON_3$ (371). Ber. C 77.63, H 6.74, N 11.34.
Gef. C 77.81, H 6.88(M), N 11.61(M).

*p-Nitrophenylhydrazon:* 0.31 g Keton ($^1/_{1000}$ Mol.) und 0.15 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in gew. Alkohol gelöst und mehrere Male auf dem Wasserbade eingedampft. Ausbeute an p-Nitrophenylhydrazon 0.3 g. Aus Alkohol umkrystallisiert (Löslichkeit 1:20) bildet es glänzende, orangegelbe Nadeln, die bei 137—138° schmelzen.

$C_{29}H_{27}O_2N_3$ (449). Ber. C 77.51, H 6.01, N 9.35.
Gef. C 77.81, H 6.28(M), N 9.34(M).

*Reduktion des Ketons nach Clemmensen.*

*1. 2. 5-Triphenyl-n-pentan.*

3 g Keton in 10 ccm Eisessig wurden mit 8 g amalgamiertem Zink und 20 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden je 5 ccm konz. Salzsäure (im ganzen 15 ccm) hinzugefügt. Alsdann goß man die Lösung in Eiswasser. Das sich abscheidende schwach gefärbte Öl wurde in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Bei 206 bis 207°/0.18 mm (Badtemp. 240—260°) ging ein viscoses farbloses Öl über, das in der Kälte erstarrte. Gesamtmenge 2.2 g.

Der Stoff bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol meisselartige Blättchen vom Schmp. 39—40° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{23}H_{24}$ (300). Ber. C 92.00, H 8.00. Gef. C 91.75, H 8.13.

*1-Oxy-2-naphthoesäure.*

Die in 2n-Natronlauge löslichen Anteile des Rohöls wurden daraus durch 2n-Salzsäure wieder ausgefällt. Man erhielt einen amorphen hellbraunen Niederschlag, der auf Ton gestrichen wurde. Ausbeute an trocknem Rohprodukt 20—25 g. Es wurde erneut in 100 ccm 2n-Natronlauge aufgenommen, mit Tierkohle geschüttelt und das Filtrat mit je 50 ccm 1n-Salzsäure fraktioniert gefällt. Der zuletzt gefällte Anteil (nach dem Trocknen auf Ton 4—5 g

eines fast farblosen Pulvers) stellt bereits reine 1-Oxy-2-naphthoesäure vom Schmp. 197° dar. (In der Literatur wird der Schmp. mit 192° angegeben.) Die niedrig schmelzenden Fraktionen I bis III enthalten noch beträchtliche Mengen der Säure, was sich durch die intensive blaue Eisenchloridreaktion nachweisen läßt. Letztere konnten jedoch weder durch Umkrystallisieren noch durch erneutes Aufnehmen in Natronlauge und fraktionierte Fällung mit Salzsäure isoliert werden. Zur Analyse wurde eine Probe der bei 197° schmelzenden Säure im Hochvakuum sublimiert (150—160°/0.1 mm) und aus Chloroform umkrystallisiert. Der Schmp. erhöhte sich auf 198 bis 199°. Auf gleiche Weise wurde eine Probe der bei 191—192° schmelzenden Handelssäure gereinigt, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Während der Sublimation wird teilweise Kohlendioxyd abgespalten unter Bildung von α-Naphthol, das ebenfalls sublimierbar ist, sich jedoch leicht durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder 50proz. Essigsäure, in welchen Lösungsmitteln es leicht löslich ist, von der 1-Oxy-2-naphthoesäure abtrennen läßt.

$C_{11}H_8O_3$ (188). Ber. C 70.21, H 4.26. Gef. C 70.24, H. 4.37(M).

Mittels Diazomethans ließ sich die Säure in guter Ausbeute in ihren Methylester überführen. Tafeln vom Schmp. 78° (wie in der Literatur).

*Hydrazid:* 1.1 g Ester wurde in 6 ccm Alkohol gelöst, mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat versetzt und 1—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte schieden sich feine, weiße, verfilzte Nadeln ab, die aus wäßrigem Alkohol umgelöst wurden. Schmp. 212—213°. Der Stoff ist in Aceton und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Äther und Benzol.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ (202). Ber. C 65.25, H 4.95, N 13.89.
Gef. C 65.41, H 5.06(M), N 14.00(M).

### *p-Nitrophenylhydrazon des α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolactons.*

1.76 g α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolacton ($^1/_{1000}$ Mol.) und 1.5 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in 30 ccm gew. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft. Die Reaktion war nach 2 Stunden beendet. Beim Aufnehmen des Rückstandes in wenig Alkohol und Anreiben entstand ein gelber krystalliner Niederschlag. Ausbeute an p-Nitrophenylhydrazon 2.2 g. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es in Form hellgelber, glänzender Blättchen und Lanzettenbüschel erhalten wurde. Es sintert bei 150° und schmilzt bei 153°. Es ist in den Alkoholen leicht löslich in der

Hitze, schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol, wenig löslich in heißem Wasser. Reaktion gegen Lackmus sauer. In 10proz. Sodalösung, n-Ammoniak und n-Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe.

$C_{13}H_{14}O_4N_3Cl$ (311.5).

Ber. C 50.05, H 4.49, N 13.48, Cl 11.40.
Gef. C 50.26, H 4.71(M), N 13.51(M), Cl 11.24.

### *Die Friedel-Craftssche Reaktion des α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolactons in Benzol.*

70 g α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolacton (2/5 Mol.) vom Sdp.$_{0.15}$ 128—130° (Badtemp. 158—162°) wurden in 400 ccm trocknem Benzol aufgenommen und bei Zimmertemperatur unter Rühren mit 80 g feingepulvertem, sublimiertem Aluminiumchlorid (3/5 Mol.) versetzt. Es wurde sofort HCl entwickelt und das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf 30—40°. Es wurde nun bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung 1 Woche lang unter fortgesetztem Rühren auf 80—90° erhitzt. (Am fünften Tage wurden noch weitere 26 g Aluminiumchlorid [1/5 Mol.] hinzugefügt.) Die dunklebraune, z. T. harzige Lösung wurde mit 600 ccm Eiswasser + 250 ccm konz. Salzsäure zerlegt und die wäßrige Schicht nach dem Abtrennen der Benzolschicht zweimal ausgeäthert. Benzol- und Ätherauszüge wurden vereint und getrocknet. Das nach dem Abdampfen der Lösungsmittel zurückbleibende dunkelbraune Öl (etwa 90 g) wurde in 300 ccm Äther aufgenommen und mit 150 ccm 2n-Natronlauge behandelt, die einen beträchtlichen Teil des Öles lösten. Die dunkelgefärbte alkalische Lösung wurde ausgeäthert. Das aus ihr mit 2n-Salzsäure gefällte ölige Produkt wurde nicht weiter untersucht. Die vereinten ätherischen Lösungen wurden getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende rotbraune Öl (etwa 60 g) war fast halogenfrei und wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen:

*Fraktion I:* Sdp.$_{0.3}$ 104—116° (Metallbadtemp. 140—187°). Farbloses, dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruch, das schwach Cl-haltig war. Gesamtmenge 16.6 g. Das Flüssigkeitsgemisch ließ sich trotz eifrigen Bemühens durch fraktionierte Destillation nicht in seine einheitlichen Stoffe trennen. Bei Wiederholung der Destillation unter 14 mm Druck ging es unscharf bei 135—140° (Badtemp. 154—160°) über, Sdp. unter gewöhnlichem Druck: Hauptmenge bei 258—264°. (Analyse: Gef. C 90.18, H 7.85.) Kohlenwasserstoff.

*Fraktion II:* Sdp. $_{0.2}$ 147—170° (Badtemp. 210—220°). Ziemlich dünnflüssiges, hellgelbes Öl (2.8 g). (Tetralin-derivat?)

*Fraktion III:* Sdp. $_{0.2}$ 170—185° (Badtemp. 220—240°). Dikkes, gelbes, blauviolett fluorescierendes Öl. Gesamtmenge 11.4 g. Nach wiederholtem Destillieren konnte daraus das (γ, δ-Diphenyl-n-butyl)-methyl-keton vom Sdp. $_{0.4}$ 172° isoliert werden.

*Fraktion IV:* Sdp. $_{0.2}$ 187—230° (Badtemp. 240—300°). 11.6 g eines dicken braunen Öles. Gleichzeitig ging eine krystalline Substanz über. Durch Aufnehmen der Fraktion in eiskaltem Ligroin ließ sich die feste Substanz, ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$, abtrennen. Ausbeute etwa 0.2 g.

Dieser Stoff bildet aus Alkohol lange, schief abgeschnittene, glänzende Prismen vom Schmp. 155—157°. Er ist leicht löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Ligroin und Alkohol. Seine Lösungen fluorescieren blauviolett.

$C_{20}H_{18}$ (258). Ber. C 93.02, H 6.98, Mol.-Gew. 258.
Gef. C 93.29, H 6.78(M), Mol.-Gew. 258 (nach Rast).

*(γ, δ-Diphenyl-n-butyl)-methyl-keton.*

Das Keton bildet ein dickflüssiges, gelbes, blauviolett fluorescierendes Öl vom Sdp. $_{0.4}$ 172°. Es ist mischbar mit Äther, Alkohol und Benzol, mit Wasser mischt es sich nicht.

$C_{18}H_{20}O$ (252). Ber. C 85.72, H 7.84. Gef. C 85.83, H 7.87(M).

*p-Nitrophenylhydrazon:* 1.25 g Keton und 0.8 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in wenig Alkohol gelöst und mehrere Male auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand krystallisierte beim Anreiben. Ausbeute 1.2 g. Der Stoff wurde aus Alkohol (Löslichkeit 1:40) zu 4-seitigen, eigelben Blättchen vom Schmp. 147 bis 148° umgelöst.

$C_{24}H_{25}O_2N_3$ (387). Ber. C 74.42, H 6.46, N 10.85.
Gef. C 74.24, H 6.56(M), N 10.84(M).

## II. Teil.

### *2-Chlormethyl-5-methyl-2. 3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-äthylester.*

Zu einer Lösung von 11.5 g Natrium (½ Grammatom) in 175 ccm absol. Alkohol fügte man bei 5° 130 g Acetessigester (1 Mol.) und 46.25 g Epichlorhydrin (½ Mol.). Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung noch 1 Stunde auf 40—50° erwärmt, dann wurden 100 ccm mit HCl-Gas gesättigten Alkohols hinzugegeben. Der überschüssige Alkohol wurde im Ölbad von 120° abdestilliert (Dauer etwa 2½ Stunden), der Kolbenrückstand in Wasser und Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Es gingen über unter 10 mm Druck 45 g unveränderter Acetessigester und 56 g 2-Chlormethyl-5-methyl-2. 3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-äthylester bei 128—135°, Hauptmenge bei 130—131° (Badtemp. 170—190°). Kolbenrückstand 15—16 g.

Der Ester läßt sich am besten durch Hochvakuumdestillation reinigen, Sdp. $_{0.13}$ 105—107°. Das völlig reine Präparat erstarrt bereits während der Destillation in der Vorlage. Nadeln vom Schmp. 57—58° (wie in der Literatur).

$C_9H_{13}O_3Cl$ (204.5).

Ber. C 52.81, H 6.36, Cl 17.36, $OC_2H_5$ 22.01.
Gef. C 52.96, H 6.37(M), Cl 17.48, $OC_2H_5$ 22.00.

Auch bei der Darstellung des α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolactons konnte dieser Ester in geringer Menge erhalten werden. Er krystallisierte aus den bei 130—135°/12 mm siedenden Anteilen. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 57°, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. (Ausbeute 0.5—1 g.)

### *2-Chlormethyl-5-phenyl-2. 3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-äthylester.*

7 g α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton wurden in 25 ccm 10-proz. alkoholischer Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, die Lösung im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende Öl in Wasser und Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Es gingen bei 162—165°/0.3 mm (Badtemp.

210—215°) 2.6 g 2-Chlormethyl-5-phenyl-2. 3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-äthylester über. Zur Analyse wurde der Ester noch einmal destilliert. Sdp. $_{0.18}$ 160—162° (Badtemp. 200—210°).

Er bildet ein viscoses, schwach gelbliches, fast geruchloses Öl, das mit Äther, Benzol und Alkohol mischbar ist. Mit Wasser mischt es sich nicht.

$C_{14}H_{15}O_3Cl$ (266.5). Ber. C 63.04, H 5.63, Cl 13.32.
Gef. C 62.76, H 5.68, Cl 13.48.

*2-Chlormethyl-5-phenyl-2. 3-dihydrofuran-carbonsäure-(4)-methylester.*

23.8 g α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton ($^1/_{10}$ Mol.) wurden mitt 100 ccm 5-proz. HCl-Methanol 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge (13.5 g) eines grünlichgelben, dickflüssigen Öles ging bei 174—184°/2.6 mm über (Badtemp. 218—224°), die Wiederholung der Destillation lieferte ein fast farbloses und geruchloses Öl vom Sdp. $_{0.1}$ 162 bis 164° (Badtemp. 190°). Zur Analyse wurde der Ester noch einmal destilliert, Sdp. $_{0.1}$ 163—164°.

$C_{13}H_{13}O_3Cl$ (252.5).
Ber. C 61.78, H 5.15, Cl 14.06, $OCH_3$ 12.28.
Gef. C 61.67, H 5.17(M), Cl 13.94, $OCH_3$ 12.07.

*α-Benzoyl-α, δ-dichlor-γ-valerolacton.*

23.8 g α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton ($^1/_{10}$ Mol.) wurden in 70 ccm Chloroform aufgenommen und unter Rühren allmählich mit 17 g Sulfurylchlorid (berechnete Menge 13.5 g) versetzt. Nachdem die heftige Gasentwicklung nachgelassen hatte (etwa nach einer Stunde), wurde das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, mehrfach mit Wasser nachgewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und über $CaCl_2$ getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende bräunliche Öl erstarrte in der Kälte. Ausbeute an α-Benzoyl-α, δ-dichlor-γ-valerolacton nach dem Umkrystallisieren aus Äther 21 g, Schmp. 65°. Die so erhaltene Verbindung besitzt einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch und ist nur kurze Zeit haltbar. Für weitere Umsetzungen ist sie genügend rein. Ein völlig geruchloses und haltbares Präparat vom Schmp. 69° erhält man,

wenn man das Rohprodukt durch Hochvakuumdestillation reinigt. Das reine Lacton siedet bei 184—185°/0.1 mm (Badtemp. 220 bis 230°). Es bildet ein viscoses rosarotes Öl, das beim Aufnehmen in wenig eiskaltem Äther und Anreiben zu glänzenden, weißen, 6-seitigen Blättchen vom Schmp. 69° erstarrt.

Der Stoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und in eiskaltem Äther.

$C_{12}H_{10}O_3Cl_2$ (273). Ber. C 52.75, H 3.66, Cl 26.01.
Gef. C 52.46, H 3.63(M), Cl 26.21.

*2-Chlormethyl-4-chlor-5-phenyl-2. 3-dihydrofuran.*

6 g $\alpha$-Benzoyl-$\alpha$, $\delta$-dichlor-$\gamma$-valerolacton (vom Schmp. 65°) wurden mit 75 ccm Salzsäure (1:1) erhitzt. Nach etwa 10stündigem Kochen war die Kohlendioxyd-Abspaltung beendet. Während des Versuches wurde gut gerührt, von Zeit zu Zeit wurde neue Salzsäure nachgegeben. Das braune Öl wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 140 bis 142°/0.2 mm (Badtemp. 180—210°) ging ein grünlichgelbes, dünnflüssiges Öl über (3.5 g). Die Wiederholung der Destillation zeigte Sdp. $_{0.2}$ 135—136° (Badtemp. 172°).

Das Öl ist mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar. Es ist nur kurze Zeit haltbar, beim Stehen an der Luft tritt bereits nach wenigen Stunden Zersetzung ein, im geschlossenen Gefäß hält es sich einige Tage.

$C_{11}H_{10}OCl_2$ (229). Ber. C 57.64, H 4.37, Cl 31.00.
Gef. C 57.51, H 4.49(M), Cl 31.30.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. habil. H. Beyer, möchte ich meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich bei der Ausführung meiner Arbeit unterstützte.

## Lebenslauf.

Ich, Henda Schulte, Tochter des Oberingenieurs Robert Schulte, wurde am 21. Juni 1914 in Lettin (in Lettland) geboren. Seit Juni 1921 in Berlin wohnhaft, besuchte ich vom Herbst ab das Klockowsche Privatlyzeum, später die Mozartschule (Oberlyzeum), die ich zu Ostern 1933 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Sommersemester 1933 begann ich mein Chemiestudium an der Universität Berlin, wo ich im November 1936 das erste und im Dezember 1937 das zweite Verbandsexamen ablegte. Im Sommersemester 1938 begann ich meine Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Dr. habil. H. Beyer, die ich Ende September 1939 abschließen konnte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bodenstein, Butenandt, Flößner, Gehrcke, Günther, Hahn, Hofmann, Lange, Leuchs, Nernst, Ritter von Niedermayer, Ohle, Orthmann, Schlenk, Steudel, Thilo, Tiede, Traube, Wehnelt, Westphal, Weidenhagen.